

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08239420 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 09 . 96**

(51) Int. Cl. **C08F 6/10**
C08F 6/10
C08F 20/14
C08F 20/14
C08F212/08

(21) Application number: **07045494**

(22) Date of filing: **06 . 03 . 95**

(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

(72) Inventor: **HIGUCHI YASUSHI**
KUROKAWA MASAHIRO
KUWABARA SHOJIRO
HIEDA SHINICHI

(54) **METHOD FOR PURIFYING POLYMERIZATION PRODUCT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To purify a soln.-polymn. product mainly comprising a methacrylate polymer, etc., efficiently without causing the degradation in qualities by removing volatile components such as an unreacted monomer and a solvent with an extruder having vent holes under specified conditions.

CONSTITUTION: A polymn. product contg. volatile components such as an unreacted monomer, a by-product, and a solvent (e.g. methanol or acetone) is

heated to 120-270°C and fed into an extruder having vent holes and having the barrel temp. kept at 170-280°C to separate and recover most of the volatile components through the first vent hole kept under a pressure of 0.3-3atm. The remaining volatile components are removed through the downstream-side vent holes kept under a pressure of 1-400Torr to reduce the volatile content to 1wt.% or lower. An esp. suitable solvent for the polymn. is methanol. The vented extruder used kneads a thermally molten polymer with a screw rotating in a high-temp. cylinder and extrudes the polymer through a die.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239420

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/10	M F R		C 0 8 F 6/10	M F R
	M F N			M F N
20/14	M L Z	8619-4 J	20/14	M L Z
	M M C	8619-4 J		M M C
212/08	M J W		212/08	M J W
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-45494

(22) 出願日 平成7年(1995)3月6日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 樋口 靖

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 黒川 正弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 桑原 章二郎

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合反応生成物の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、溶液重合プロセスにおいて、重合工程後の重合反応生成物から効率よく経済的に未反応単量体、溶媒などの揮発成分を除去する方法を提供することにある。

【構成】 未反応単量体、反応副生成物、および、メタノールとアセトンから選ばれた少なくとも一種以上の溶媒からなる揮発成分を含む重合反応生成物から揮発成分を分離除去し、重合反応生成物を精製する方法において、

(A) 該重合反応生成物を一定温度に加熱し、

(B) 該重合反応生成物を加熱した複数のベントロを有する押出機に供給し、第一ベントから前記揮発成分の大部分を分離回収し、(C) 次いで、後方ベントで残りの揮発成分を除去する重合反応生成物の精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 未反応単量体、反応副生成物、および、メタノールとアセトンから選ばれた少なくとも一種以上の溶媒からなる揮発成分を含む重合反応生成物から揮発成分を分離除去し、重合反応生成物を精製する方法において、(A) 該重合反応生成物を温度 120～270℃ に加熱し、(B) 該重合反応生成物をバレル温度 170～280℃ にした複数のベント口を有する押出機に供給し、先ず 0.3～3 気圧に保持された第一ベントから前記揮発成分の大部分を分離回収し、(C) 次いで、ベント部圧力 1～400 Torr に設定した少なくとも 1 つ以上の後方ベントで残りの揮発成分を除去することにより該重合体組成物の残存揮発分含量を 1 重量%以下にすることを特徴とする重合反応生成物の精製方法。

【請求項 2】 重合反応生成物の押出機への供給口が、第一ベント近傍のバレルに設置された供給口である請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 3】 重合反応生成物の押出機への供給が、第一ベント内部に設置したノズルを通して該押出機のスクリューに向けてフラッシュさせる供給である請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 4】 未反応単量体、反応副生成物、および、メタノールとアセトンから選ばれた少なくとも一種以上の溶媒からなる揮発成分を含む重合反応生成物を温度 150～250℃ に加熱し、0.5～1.5 気圧に保持された押出機の第一ベントの内部もしくは近傍のバレルに設置された供給口から該押出機のスクリュー上に放出する請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 5】 押出機が、高温シリンダー内で回転するスクリューによって加熱熔融したポリマーを混練・可塑化した後、ダイより押し出すことのできる単軸押出機である請求項 1～4 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 6】 押出機が、高温シリンダー内で回転するスクリューによって加熱熔融したポリマーを混練・可塑化した後、ダイより押し出すことのできる二軸押出機である請求項 1～4 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 7】 重合反応生成物を押出機のスクリュー上に放出する際、ノズルを使用し、そのノズルがニードルバルブ、コントロールバルブ、ベントプラグおよびストランドダイから選ばれたものである請求項 1～5 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 8】 重合反応生成物に含まれる溶媒がメタノールである請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 9】 重合反応生成物が未反応単量体 5～55 重量%および溶媒 5～65 重量%を含むものである請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 10】 重合反応生成物中の重合体が、75～100 重量%のメチルメタクリレートと 0～25%のアクリル酸エステル類からなる単量体成分を重合して得られた重合体である請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製

方法。

【請求項 11】 重合反応生成物中の重合体が、5～74 重量%のメチルメタクリレートと 26～95 重量%のスチレンからなる単量体成分を重合して得られた重合体である請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

【請求項 12】 重合反応生成物が塊状重合または溶液重合により得られた生成物に、更に溶媒を添加混合して調製されたものである請求項 1 に記載の重合反応生成物の精製方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は揮発成分を含む重合反応生成物の精製方法に関するものであり、さらに詳しくは溶液重合プロセスにおいて、重合工程後の重合反応生成物から効率よく経済的に未反応単量体、溶媒などの揮発成分を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明性・耐候性・表面光沢において特に優れた性質を有するメタクリレート系重合体は、近年、自動車・弱電部品や光学材料をはじめ照明、看板、ディスプレイなど多くの用途に幅広く使用されている。従来よりメタクリレート樹脂成形材料の製造方法として一般的な懸濁重合は懸濁剤によるポリマーの汚染、水洗及び廃水処理工程の煩雑さなどの問題点を伴うことから、近年、溶液重合が経済性や製品品質の点で優れたプロセスとして注目されている。この溶液重合において、重合終了後に重合液中に残存する未反応単量体あるいは溶媒等の揮発成分を除去する脱揮工程が不可欠である。このような重合反応生成物から揮発成分を除去する方法としては、重合反応生成物を高温に加熱して減圧雰囲気下に導き揮発成分を蒸発分離することが一般的に行われており、一度に大量の重合反応生成物を処理できるので商業的規模での大量生産に適している。

【0003】 この方法の一例として特公昭 48-29797 号公報に重合体溶液を多管熱交換器を用いて加熱し、発泡等を伴いながら減圧にした脱揮槽にフラッシュして揮発成分を除去する方法が報告されている。この脱揮方法では得られる重合体中の残存揮発分濃度を減少させるために予め重合反応生成物を十分高温に加熱する必要がある。また脱揮槽内にフラッシュされた重合反応生成物は揮発成分の蒸発により発泡し、このときの吸熱により冷却され粘度が増大して揮発成分の分離が不十分となり易いので脱揮槽内で再加熱して流動性を維持しながら底部のギャポンプ等により連続的に重合体を排出する。この重合体は通常ベント押出機等にそのまま供給され、最終的な脱揮と添加物等の混合処理を経て製品となる。

【0004】 メタクリレート系重合体の溶液重合では特開平 1-172401 号公報等々に示されているように溶媒として一般にトルエン等のアルキルベンゼンが用いら

れることが多いが、このような溶媒系では脱揮槽を約150mmHg以下の絶対圧に保持しないと重合後の重合反応生成物からの揮発分の除去は困難である。これは重合反応生成物が揮発性があまり高くなく且つ重合体に対して親和性がある揮発成分のみを含むことによる。この減圧度を維持するため蒸発分離した揮発成分の蒸気を急速に脱揮槽から排出しなければならないことやこの排気ガスから低圧の揮発分蒸気を熱交換器により凝縮して効率よく回収する必要がある、真空装置と冷凍設備にかかる負荷量が增大して経済的に不利な面も多い。

【0005】このようなフラッシュタンク式脱揮装置の欠点を解決するため特開平3-281504号公報では特定の形状の排出用ギャポンプを備えた脱揮槽を用い、その回転数を制御しながら重合反応生成物をその歯車の噛み合い部に供給することで効率的な脱揮操作を目指しているが、大量の重合反応生成物を処理するためには大型の特殊なギャポンプが必要となり、設備費用が嵩む上、接液面積や滞留部も増大するので汚染や熱劣化の影響も無視できない。

【0006】以上のようなフラッシュ操作や排出操作において重合体の一部が飛散して脱揮槽壁面へ付着したり脱揮槽底部に滞留することが免れず重合体は高温下に長時間曝されることになり熱劣化を招き易いことに加えて、ギャポンプ等の接液部からのダストやメカニカルシール用オイル等による汚染も問題となる。特にメタクリレート系重合体のような透明性を特長として高品位が要求される樹脂の場合、わずかな変質劣化や汚染も着色等による品質低下を引き起こすおそれがある。

【0007】この問題を解決するためフラッシュタンクに代表される中間的な脱揮装置を省略し、重合反応生成物を加熱した後直接ベント押出機等に供給して脱揮、添加物混合、賦形等の一連の後処理工程を一括処理するプロセスが提案されている。このような脱揮方法の例として以下の方法が報告されており、この方法によれば重合反応生成物の処理時間が短縮され重合体の受ける熱履歴や機器との接液による汚染が低減されることから簡略な工程により品質を損なわずに脱揮することが可能とされている。

【0008】特公昭52-17555号公報及び特公昭51-29914号公報では塊状重合法あるいは溶液重合法により製造したメチルメタクリレート系重合体組成物を高温に加熱して揮発成分の蒸気圧以上の圧力に昇圧させ、細孔を通して大気圧以下の雰囲気中に維持された脱揮押出機の供給部スクリューに直接吹き付けて揮発分の大部分を分離回収し、残りの揮発分を250～290℃、真空度50mmHg以下のベントで分離する方法が報告されている。また特開平05-17516号公報には、出口が押出機に直結した加熱装置に重合体溶液を導入し、加熱温度において重合体溶液が有する蒸気圧未満の圧力で加熱して揮発分の一部を気化させた後加熱装

置出口で直ちにスクリューで重合物を掻き取ると同時に揮発分を押出機の減圧ベント口より除去し、更に押出機内を前進させながら下流に設けた減圧ベント口から残りの揮発分を除去する方法が報告されている。更に特開昭62-89710号公報には、メタクリレート系重合反応生成物を高温に加熱し、上部に空間をもつ脱揮タンクに流延落下して揮発成分を除去後ベント押出機に供給して残存揮発分を1重量%以下に下げる方法が示されている。

10 【0009】しかしながら以上のいずれの方法においても単量体乃至アルキルベンゼン等のような揮発性があまり高くなく且つ重合体に対して親和性がある揮発成分のみを高濃度を含む重合反応生成物を直接処理するには通常の押出成型に用いられるものに比べて多段ベントを有する脱揮能力の大きな押出機が要求される。さらに製品中の残存揮発分濃度を低下させるために予め重合反応生成物を200℃以上の高温に加熱するとともに押出機のベント部も高温且つ高真空に維持する必要がある。このような操作環境から重合体の熱劣化の原因が除かれた訳ではなく、商業的な大量生産に際しては設備費用増加の問題も懸念される。

20 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、重合体組成物から着色等の変質劣化を伴うことなく経済的且つ効率的に揮発成分を除去する方法を提供することにある。

【0011】

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の低沸点溶媒を含む重合反応生成物を加熱した後、一定圧下に保持された供給口から押出機のスクリュー上に放出することにより、該押出機の第一ベント口付近において高表面積の液膜が形成され、大きな蒸発面積が確保される結果、効率よく該重合体組成物中の揮発成分の大部分が除去でき、さらに後方のベントで残りの揮発成分を除去して押し出すことで着色等の変質を伴うことなく成形材料として使用可能な高品質の重合体を製造し得ることを見だし本発明をなすに至った。

40 【0012】すなわち本発明は、未反応単量体、反応副生成物、および、メタノールとアセトンから選ばれた少なくとも一種以上の溶媒からなる揮発成分を含む重合反応生成物から揮発成分を分離除去し、重合反応生成物を精製する方法において、(A)該重合反応生成物を温度120～270℃に加熱し、(B)該重合反応生成物をバレル温度170～280℃とした複数のベント口を有する押出機に供給し、先ず0.3～3気圧に保持された第一ベントから前記揮発成分の大部分を分離回収し、

50 (C)次いで、ベント部圧力1～400Torrに設定した少なくとも1つ以上の後方ベントで残りの揮発成分を除去することにより該重合体組成物の残存揮発分含量を1重量%以下にすることを特徴とする重合反応生成物

の精製方法に関する発明である。なお、第一ベントとは該押出機のダイから最も遠く、その供給口に最も近いベント口であり、後方ベントとは第一ベントよりダイに近い別のベント口を示す。

【0013】本発明において重合反応生成物に含まれる溶媒は、メタノールあるいはアセトンであればよいが、特に好適なものはメタノールである。これらは単独で、もしくは2種組み合わせることもできる。これらの溶媒は以下の特徴を有することから揮発成分の効率的な分離操作が可能となった。

(1) 低沸点で蒸発しやすく、加熱することにより重合反応生成物を高圧に維持し放出時の発泡を促進する。

(2) メタクリレート系及びアクリレート系の単量体に対して共沸混合物等の低沸点混合物を形成するため特にこれらの単量体成分の蒸発を促進する。

(3) 重合体に対しては加熱時には広範な濃度範囲で重合反応生成物の均一性を維持できる程の十分な溶解性を示す。またメタノールの場合には加えて以下の特長があることが特公昭50-34071号公報等により知られている。

(4) 溶媒を含んだ重合反応生成物を冷却すると重合体に対する揮発成分の溶解性が急激に低下するため重合体と分離しやすい上、重合反応生成物の粘度が低下し重合体が装置や配管の内壁に付着し難くなる。

【0014】用いられる押出機としては揮発分を排気するためのベント口を備え、高温シリンダー内で回転するスクリューによって加熱溶融したポリマーを混練しながら可塑化した後ダイより押し出す装置であればよい。通常は一般的な成型用のベント押出機が選択され、例えば単軸及び二軸のベント押出機が好適であるが目的に応じてニーダーや多段のフロントベント乃至リヤベントを備えた押出成形機等も用いられる。重合体中の残存揮発分濃度をできるだけ低下させるためには第一ベントの他に少なくとも1箇所の後方ベントを備えたL/D20~40程度の押出機が好ましい。また通常の押出機の原料供給口(ホッパー)を第一ベントとして利用して内部にノズルを設置し重合反応生成物をスクリューに向けてフラッシュしながら揮発分を排気することも可能である。

【0015】押出機各部の温度は製造される重合体の品種・銘柄に応じて賦形に適した温度に設定されるが、通常第一ベント以外の後方ベントやバレルの温度は170~280℃、好ましくは150~250℃に保たれる。また、第一ベント以外の後方ベントの圧力は1~400 Torr、特に50~200 Torrが好ましい。第一ベント中で大半の揮発成分が分離除去されているので後方のベント部は特に高真空に保つ必要はない。ベント押出機内の重合体組成物の滞留時間が1~30分、好ましくは5~15分になるようにスクリュー回転数が決定される。さらに同時にこの押出機により重合体中への紫外線吸収剤、滑剤、安定剤、着色剤乃至ブルーイング剤等

の添加物の調合も可能である。このようにして押し出された重合体はペレタイザー、ホットカットペレタイザー等により細断され、残存揮発分1重量%以下、通常0.5重量%以下の成形材料として使用可能な重合体を得られる。

【0016】重合反応生成物は押出機の第一ベント内が0.3~3気圧、好ましくは0.5~1.5気圧の範囲の大気圧付近に維持されるように該押出機に供給される。3気圧を越える加圧雰囲気では重合反応生成物に含まれるメタクリレート系単量体や溶媒等の揮発成分の蒸発速度が低く分離が不十分となり、0.3気圧未満の減圧雰囲気では低沸点の揮発成分を回収し、第一ベントの減圧度を維持するために大がかりな真空装置や冷凍機が必要になり経済的でない。重合体の変質や劣化を避けるためには窒素ガス等の不活性ガス及び/又は該重合反応生成物を構成する揮発成分の蒸気から成る雰囲気が望ましく、揮発成分蒸気の排出を促進する目的で不活性ガスを第一ベント内に導入し流通させることもできる。この場合、窒素や二酸化炭素の不活性ガスが用いられるが特に窒素が好適である。重合反応生成物より蒸発分離した揮発成分は通常エジェクター、ブロー、真空ポンプ等の排気装置で第一ベント内から排気し、コンデンサーに導き、冷却・凝縮されて回収することが可能である。

【0017】重合反応生成物は加熱器の出口から押出機のスクリュー上に直接放出することも可能であるが通常は供給口にノズル等が設置される。このノズルとしては各種のバルブや成型機に用いられるダイが用いられる。例えば、バルブでは、ニードルバルブ、ストップバルブ、コントロールバルブ、ベントプラグ、バージ弁及び重合体の排出に用いられるダイヘッドバルブ等の各種バルブがあげられ、ダイとしては、造粒用のストランドダイ等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種組み合わせることもよい。これらのノズルは加熱器側から押出機側にかけての圧力差を生み出すことで加熱器内を加圧下に保持し、急激な発泡脱揮が加熱器内まで及ぶのを防止して加熱器の熱交換能力を高めるとともに放出された重合反応生成物の表面積を拡大して揮発成分の蒸発分離を促進する。

【0018】またこれらのノズルにより放出された重合反応生成物は一定の流速に保たれるとともに一定の断面形状に賦形されて押出機への安定した供給が可能となる。ストランドダイやバルブ類を用いる場合、細孔あるいはオリフィスの開口径は0.5~15mmの範囲で選ばれ、1~10mmが好ましい。開口径が小さすぎると加熱器等の耐圧限度を越えるほどの圧力差が生じて危険であるし、開口径が大きすぎると発泡脱揮が加熱器内まで及んで安定したフラッシュ操作が困難になる。さらにノズルとしてコントロールバルブを用いることにより加熱器の内圧及び重合反応生成物の放出量を調節し最適

の脱揮効果を維持しながら経済的に処理することが可能である。

【0019】また該ノズル乃至供給口は該押出機の第一ベントの内部もしくは近傍のバレル内のいずれの位置に設置しても良いが、加熱器の出口に出来るだけ近接して取付け十分に保温される必要がある。第一ベントの内部に取り付ける場合は押出機のスクリュウに接近させてフラッシュされた重合反応生成物を直接吹き付けながら供給することが可能である。また第一ベント近傍のバレル内に設置する場合は、該第一ベントに対して前方、同位置あるいは後方のいずれの位置でもよい。該第一ベントの前方に設置する場合は該第一ベントはリヤベント、該第一ベントの後方に設置する場合は該第一ベントはフロントベントとして分離した揮発分の排気口となる。その際重合反応生成物は上部から下部に至るいずれの方向から該押出機バレルへ供給することも可能である。

【0020】特定の溶媒を含み十分な圧力と流動性を有する温度に加熱された重合反応生成物を、ノズル等を通して大気圧付近の雰囲気中に放出すると、重合反応生成物中の溶媒が先ず吐出口付近で急激に蒸発し、重合体は発泡しながら噴出する。このとき大きな蒸発面積が確保されることにより該重合反応生成物中の他の揮発成分、主に単量体も同時に蒸発し、効果的に分離除去できる。特に加熱器内の加圧状態がフラッシュ時の揮発分分離に大きな影響を及ぼし、加熱器のフィード口圧力を3~60Kg/cm²、好ましくは7~40Kg/cm²に維持することで該重合反応生成物が効率的に脱揮される。

【0021】押出機内に放出された重合体組成物は揮発成分の蒸発による吸熱により冷却されて発泡したまま高粘度状態になる。このとき該押出機の供給口近傍及び第一ベント内の温度は50~270℃、好ましくは80~250℃の範囲に維持される。温度50℃以下では発泡した重合体が急激に固化して揮発成分が分離しにくくなる上、分離した揮発成分が第一ベント内で凝縮して除去が困難になり、270℃以上では重合体が熱劣化を起こし易くなる。重合体はその性状と加熱温度に応じて押出機内で固体から熔融状態までを種々の形態をとり得るが重合反応生成物の押出機への供給及び第一ベントからの揮発分の排気が安定して可能であればいずれの形態でも差し支えない。このとき第一ベント口付近の重合体組成物の残存揮発分濃度は1~10重量%、好ましくは1~6重量%に維持される。

【0022】加熱器内で重合反応生成物は揮発成分の組成や蒸発熱に応じて最適の脱揮効果が得られる温度まで昇温される。この加熱温度は一般的には温度120~270℃の範囲で選択され、該重合反応生成物の粘度や熱安定性も考慮して150~250℃が好ましく、さらに好ましくは170~250℃である。また加熱器内の圧力は重合反応生成物中の揮発成分組成、重合反応生成物の加熱温度並びに供給速度、また加熱器とノズルによる

圧力損失等に依存するが加熱器、ダイ及び配管等の耐圧限度を越えなければ差し支えない。

【0023】該重合反応生成物の加熱器としては熱交換器が一般的に使用され、多管式熱交換器、プレートフィン型熱交換器及びスタティックミキサー型熱交換器等が好適であるが、攪拌槽あるいはスクリュウや攪拌機を備えた横型反応機等を使用してもよい。重合反応生成物の熱変性を避けるため出来る限り短時間で所定温度まで均一に昇温する必要がある、効率的に熱交換される構造が望ましい。加熱した重合反応生成物が速やかに押出機内に放出されるようにこの加熱器は出来るだけ該押出機の供給口に接近して設置することが望ましい。

【0024】本発明の方法は以上のように重合反応生成物を高温のフラッシュタンク内に放出して脱揮した後、熔融状態でベント押出機に供給し最終的な処理するプロセスに比べて設備が簡略化され重合体の被る熱履歴も緩和になり、汚染原因となる機器との接触面積も減少する。さらに従来の単量体乃至アルキルベンゼン等の溶媒を含む重合反応生成物を加熱した後直接ベント押出機に供給して脱揮処理するプロセスと比較すると、脱揮性能や処理能力の低いベント押出機、例えば通常の単軸の押出成型機等が使用でき、ベント部の温度、減圧度等の操作条件も緩和になる。

【0025】従って揮発成分の減圧回収、フラッシュタンク内の真空保持及び重合反応生成物の流動性維持にかかわるエネルギー消費量が節減され、真空装置、凝縮器及び押出機等の設備能力も低くて済むほか、特に熱劣化や汚染を嫌う重合体であっても着色を抑えて外観を損なわずに処理できるという利点がある。この結果ユーティリティー原単位や設備コストが低減され、経済的に有利に高品質の重合体を製造することが可能となる。

【0026】本発明の重合体とは、メチルメタクリレート単独またはメチルメタクリレートおよびメチルメタクリレートと共重合可能な下記単量体からなる単量体混合物の重合により生成した共重合体をいう。該重合反応生成物は重合体90~30%に対して未反応の単量体成分5~55重量%を含む。メチルメタクリレートと共重合される単量体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、スチレン、N-フェニルマレイミド等が挙げられるが、上記の中でもメチルメタクリレートとメチルアクリレート、メチルメタクリレートとn-ブチルアクリレート、メチルメタクリレートとスチレンの組み合わせが特に好適である。

【0027】メタクリレート系重合体の特長である透明性や耐候性等の樹脂特性を損なわないためにもメチルメタクリレートを50%以上、特に75~100重量%

含む重合体が望ましいがメチルメタクリレートとスチレンの共重合体については5~74重量%のメチルメタクリレートと26~95重量%のスチレンから構成される重合体であってもよい。

【0028】本発明の揮発成分の除去方法は連続的な溶液重合法あるいは塊状重合法によるポリマー製造プロセスに重合体の分離工程として適用することが可能であるが、その場合、重合反応生成物の連続的な調製方法としては、例えば(1)重合開始剤及び連鎖移動剤の存在下でのメチルメタクリレートを含む単量体成分とメタノール等の前記溶媒との混合物の連続的な溶液重合による方法及び(2)重合開始剤及び連鎖移動剤の存在下でのメチルメタクリレート単独あるいはメチルメタクリレートと共重合用の単量体成分の混合物の連続的な塊状重合を行い、反応物に対してメタノール等の前記溶媒を追添加・混合する方法が考えられる。

【0029】いずれの方法でも重合体が製造可能であるが単量体成分及び生成する重合体の物理化学的特性やプロセス上の利点を考慮して最適な組成及び方法が選択されれば良い。また、その他の各種の方法で得られる重合反応生成物の処理にも本法は適用できる。

【0030】本発明における重合反応生成物は重合体、単量体成分及び溶媒を主成分とし重合時に添加した重合開始剤、連鎖移動剤及び添加剤に由来する成分を含む。また、上記のメタノール等を溶媒として用いた溶液重合法の重合液をそのまま処理してもよいし、また塊状重合法あるいは溶液重合法の重合液にメタノール等の溶媒を添加して調製してもよい。重合体組成は、30~90重量%であり、重合体が90重量%を越えると重合反応生成物が高粘度になり配管中や加熱器内の移動・流通が困難になる。また重合体濃度が30重量%未満では得られる重合体中の残存揮発分も多くなり、更に生産効率も低下するので実用的でない。該重合反応生成物は単量体成分を5~55重量%、望ましくは10~40重量%の範囲で含む。

【0031】単量体成分が5重量%未満の重合体組成物を得るのは現実的に困難であり、単量体成分が55重量%を越えると得られる重合体中の残存量が増加し実用的でない。さらに該溶媒は該重合反応生成物中に5~65重量%、望ましくは6~35重量%の範囲で含まれることが必要である。該溶媒が5重量%未満の場合は重合体中の残存揮発分も多くなり、該溶媒濃度が65重量%を越えると生産性が低下し非効率である。またこの重合反応生成物は均一で流動性のある粘度を有する温度に保持される必要があり、特にメタノール等を用いた溶液重合を行う場合は重合温度付近に維持するのが好ましい。

【0032】本発明において重合反応生成物は単量体成分の溶媒に対する重量比が0.3~8である必要があり、特に0.5~4が好ましい。単量体成分の溶媒に対する重量比が4を越える場合には、揮発成分の除去が

不十分で重合体中の残存量が多くなる等の問題が生じる。

【0033】本発明をさらに具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。図1は、本発明の方法の実施に用いた装置の概略のフローシートである。重合反応生成物を攪拌槽1内で調製し、定量ポンプ2により所定の流量で加熱器3に供給し、所定温度まで加熱する。加熱器の出口はコントロールバルブ4を介してベント押出機9の第一ベント6の下部バレルに設置されている供給口5に直結されている。コントロールバルブ4により加熱器内圧及び吐出流量を調整しながら、供給口5を通して重合反応生成物をベント押出機9内に注入する。このとき窒素ガスを第一ベント側面の導入口7より導入して流通させ第一ベント6内は所定の圧力に維持される。

【0034】注入された重合体組成物はスクリーによって移送されながら加熱熔融される。最終的にダイ13を通して連続的に押し出され、ペレタイザー14にて各種成型機への使用に適したペレットに加工される。注入時に蒸発した揮発成分は第一ベント6より窒素ガスとともに排出されコンデンサー10で凝縮し受器11に捕集される。第一ベント6以降に分離した揮発成分は排気装置によって第二ベント8から排気され蒸留塔12により高沸点成分を除去した後、コンデンサーにより単量体成分を回収し排気装置へ送られる。

【0035】図2は重合反応生成物をベント押出機9の第一ベントの内部に設置したノズル15を通してフラッシュする脱揮装置の概略のフローシートである。この場合は攪拌槽1内で調製された重合反応生成物を、加熱器3に供給して所定温度まで加熱した後、コントロールバルブ4を介してベント押出機9の第一ベント6の側面に設置されている供給口5からノズル15を通してベント押出機9のスクリーに向けてフラッシュする。第一ベント6内は所定の圧力に維持され、フラッシュされた重合体は図1と同様にスクリーによって移送されながら加熱熔融され連続的に押し出される。フラッシュ時に蒸発した揮発成分は第一ベント6より排出されコンデンサー10で凝縮し受器11に捕集される。第一ベント6以降に分離した揮発成分は第二ベント8から排気され蒸留塔12により高沸点成分を除去した後、コンデンサーにより単量体成分を回収する。

【0036】図3は本発明の方法を適用した連続溶液重合法によるポリマー製造プロセスの概略のフローシートである。この場合、調合槽17において単量体成分、メタノール等の前記溶媒、重合開始剤及び連鎖移動剤等を調合し原料液を調製した後、定量ポンプ18により一定の流量で完全混合重合反応器16に供給し連続的に重合させる。この重合液を定量ポンプ2により拔出し加熱器3に導入して以下第1図と同様に処理し重合体を連続的に製造する。

【0037】図4は、連続塊状重合法によるポリマー製

造プロセスにおいて抜き出された重合液にメタノール等の前記溶媒を追添加・混合した例である。この場合は図2と同様に調合槽17において単量体成分、重合開始剤及び連鎖移動剤等を調合し原料液を調製した後、定量ポンプ18により一定の流量で完全混合重合反応器16に供給し重合させる。この重合液を定量ポンプ2により抽出し、メタノール等の前記溶媒を注入口20より連続的に追添加し、混合器19により均一に混合した後、加熱器3に導入して以下第1図と同様に処理し重合体を連続的に製造する。各部の温度及び圧力は外部加熱装置や圧力調整弁により変更可能であり、各部における重合反応生成物及び揮発成分の温度及び圧力が測定される。供給する重合反応生成物の流量及び組成は任意に変更可能である。

【0038】

【実施例】次に実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。ここで記された「部」及び「%」は全て重量部及び重量%を示す。以下の実施例において重合体の物性測定は次の方法によった。

【0039】(1) 重合体に含まれる揮発成分はガスクロマトグラフィーにより分析し、含有量を定量した。*

MMA : メチルメタクリレート

EA : エチルアクリレート

Me : メタノール

ST : スチレン

ND : ガスクロマトグラフィーの検出限界 (0.01%) 以下を示す

【0042】実施例1

図1の装置を用いポリメチルメタクリレート60.0部、メチルメタクリレート25.6部、メチルアクリレート1.1部、メタノール13.3部を含むメタクリレート系重合反応生成物5kgを攪拌槽1内で150℃に加熱して均一に攪拌混合した。この重合反応生成物を定量ポンプ2により1kg/hの流量で加熱器3に供給し190℃まで昇温した後、第一ベント6のバレル下部の供給口5からベント押出機9内に注入した。このときの加熱器導入部の圧力はコントロールバルブ4によって25kg/cm²に維持された。発生する揮発成分蒸気は第一ベント6より排出され、コンデンサー10を通して凝縮した揮発分を貯槽11に捕集した。揮発分は理論量の93%の0.37kg/hで回収され、メチルメタクリレート61.0%、メチルアクリレート2.6%及びメタノール36.4%が含まれた。また第一ベント口6内圧力は0.9~1.1気圧に維持された。

【0043】第一ベント6により脱揮された直後の重合体中には残存揮発分としてメチルメタクリレート4.2%、メチルアクリレート0.12%及びメタノール0.05%が含まれた。バレル温度230℃に維持してこの重合体を加熱熔融し、真空度150 Torrに設定した

* (2) 成形品の全光線透過率 (%) はASTD1003法によって測定した。用いた主要装置の仕様は以下の通りである。

攪拌槽及び重合槽 : 容量6リットル、熱媒循環ジャケット、攪拌機装備

加熱器 : ジャケット付スタティックミキサー

コントロールバルブ : ベンチュリスロート形アングル調節弁、3/4B、Cv=0.01

10 フラッシュノズル : 単孔ストランドダイ、開口径2.5mm×L10mm

押出機 : 単軸、スクリュウ径φ40mm、L/D=32、2ベント付

【0040】また、以下の方法により押出機へ重合反応生成物を供給した。

①重合反応生成物を直接バレル内部の供給口からベント押出機内に注入する方法

②重合反応生成物を第一ベント内部に設置したノズルを通してスクリュウに向けてフラッシュする方法

20 【0041】尚、表1~4中に使用した略号は次の通りである。

MA : メチルアクリレート

BA : n-ブチルアクリレート

AC : アセトン

TOL : トルエン

第二ベント8により更に揮発分を除去した。重合体はダイ13を通して連続的に押し出されペレタイザー14によりペレットを得た。ベント押出機9の第二ベント8から排気された揮発成分蒸気は蒸留塔15に導かれ高沸点成分を分離除去し、コンデンサーにより単量体成分を回収した。得られた重合体中の残存揮発成分はメチルメタクリレート0.33%、メチルアクリレート0.01%及びメタノールは検出限界以下であり、総揮発分濃度0.34%であった。また全光線透過率は93%であり、無色透明で良好な外観を呈した。

【0044】実施例2~6

実施例1と同一組成の重合反応生成物を調製し、同様の方法により各種条件で脱揮処理し、ペレット状の重合体を取得した。表1に重合反応生成物の組成、加熱温度及び供給速度、脱揮・押出処理条件、得られた重合体の残存揮発成分及び全光線透過率を示す。

【0045】実施例7

図2の装置を用い150℃に保って実施例1と同一組成の重合反応生成物を調製し、1kg/hの流量で加熱器3に供給し190℃まで昇温した後、ベント押出機の第一ベントの内部に設置したノズル15を通してスクリュウに向けてフラッシュしたところ、外径約4mmの発泡ストランド状に分離された重合体はそのまま押出機内にフィードされた。フラッシュされた直後の重合体中には

残存揮発分としてメチルメタクリレート4.1%、メチルアクリレート0.12%及びメタノール0.04%が含まれた。

【0046】その後重合体は実施例1と同様にバレル温度230℃で加熱溶解され、真空度150 Torrに設定した第二ベント8によりさらに揮発分を除去した後押し出された。得られた重合体中の残存揮発成分はメチルメタクリレート0.33%、メチルアクリレート0.01%及びメタノールは検出限界以下であり、総揮発分濃度0.34%であった。また全光線透過率は93%であり、無色透明で良好な外観を呈した。

【0047】実施例8~10

実施例1と同一組成の重合反応生成物を調製し、実施例7と同様の方法により各種条件で脱揮処理し、ペレット状の重合体を取得した。結果は同様に表2に示されている。

【0048】実施例11~14

重合体、メチルメタクリレート、メチルアクリレート及び溶媒の濃度の異なる重合反応生成物を調製し、実施例1と同様の方法により脱揮処理し、ペレット状の重合体

【0049】実施例15

アセトンを経過として用いて重合反応生成物を調製し、実施例1と同様の方法により脱揮処理し、ペレット状の重合体を取得した。結果は同様に表3に示されている。

【0050】実施例16~17

エチルアクリレート及びn-ブチルアクリレートをモノマーとして用いて重合反応生成物を調製し、実施例1と同様の方法により脱揮処理し、ペレット状の重合体

【0051】実施例18~19

スチレンをモノマーとして用いて重合反応生成物を調製し、実施例1と同様の方法により脱揮処理し、ペレット状の重合体を取得した。結果は同様に表3~表4に示されている。

【0052】比較例1

図1の装置を用い150℃に保ってポリメチルメタクリレート60部、メチルメタクリレート25.6部、メチルアクリレート1.1部及びトルエン13.3部を含む重合反応生成物を調製した。この重合反応生成物を1 kg/hの流量で加熱器3に供給し190℃まで昇温した後、実施例1と同様の条件で脱揮したが、このときの加熱器3の内圧は8 kg/cm²であった。第一ベント6により脱揮された直後の重合体中には残存揮発分としてメチルメタクリレート9.5%、メチルアクリレート0.28%及びトルエン4.93%が含まれた。この重合体から同様の方法により第二ベント8によりさらに揮発分を除去した後押し出して得られたペレット状重合体はメチルメタクリレート1.16%、メチルアクリレート0.03%及びトルエン0.60%を含み、総揮発分

濃度1.79%であった。

【0053】比較例2

図1の装置を用い150℃に保ってポリメチルメタクリレート71部、メチルメタクリレート27.8部及びメチルアクリレート1.2部を含む重合反応生成物を調製した。この重合反応生成物を1 kg/hの流量で加熱器3に供給し190℃まで昇温した後、実施例1と同様の条件で脱揮したが、このときの加熱器3の内圧は7 kg/cm²であった。第一ベント6により脱揮された直後の重合体中には残存揮発分としてメチルメタクリレート9.7%及びメチルアクリレート0.28%が含まれた。この重合体から同様の方法により第二ベント8によりさらに揮発分を除去した後押し出して得られたペレット状重合体は残存揮発成分としてメチルメタクリレート1.18%及びメチルアクリレート0.03%を含み、総揮発分濃度1.21%であった。

【0054】参考例1

図3の装置を用いて連続溶液重合を行った。メチルメタクリレート83.2部、メチルアクリレート3.5部、メタノール13.3部、ジ-tert-アミルパーオキシド0.01部及びn-ドデシルメルカプタン0.23部を調合槽17において窒素雰囲気下に混合し原料液を調製する。重合槽16に予めこの原料液4.6 kgを添加して密閉し、150℃に昇温して単量体転化率69%及び重合体濃度60%に到達するまで重合させ、次に原料液を1 kg/hの流量で重合槽16に連続的に供給する。重合槽16における反応温度を150℃、平均滞留時間を4.6時間にすることにより重量平均分子量約10万のポリメチルメタクリレート系重合体60部、メチルメタクリレート25.6部、メチルアクリレート1.1部及びメタノール13.3部を含む重合反応生成物が生成された。

【0055】実施例20

図3の装置を用いて参考例1で生成される重合反応生成物を連続的に定量ポンプ2により1 kg/hの流量で加熱器3に供給して190℃まで昇温した後、これから実施例1と同様に第一ベント6のバレル下部の供給口5からベント押出機9内に注入した。このときコントロールバルブ4によって加熱器3の内圧は25 kg/cm²に維持された。第一ベント6により脱揮された直後の重合体中には残存揮発成分としてメチルメタクリレート4.1%、メチルアクリレート0.12%及びメタノール0.04%が含まれた。この重合体を実施例1と同様の方法により第二ベント8によりさらに揮発分を除去した後押し出して得られたペレット中の残存揮発成分はメチルメタクリレート0.33%及びメチルアクリレート0.01%を含み、総揮発分濃度0.34%であった。メタノールは検出限界以下であった。また全光線透過率は93%であり、無色透明で良好な外観を呈した。

【0056】参考例2

図4の装置を用いて連続塊状重合を行った。メチルメタクリレート96部、メチルアクリレート4部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.018部及びn-ドデシルメルカプタン0.2部を調合槽17において窒素雰囲気下に混合し原料液を調製する。重合槽17に予めこの原料液4.6kgを添加して密閉し、150℃に昇温して単量体転化率60%に到達するまで重合させ、次に原料液を1kg/hの流量で重合槽16に連続的に供給する。重合槽16における反応温度を150℃、平均滞留時間を約3時間にすることにより重量平均分子量約10万のポリメチルメタクリレート系重合体60部、メチルメタクリレート38.4部及びメチルアクリレート1.6部を含む重合反応生成物が生成された。

【0057】実施例21

図4の装置を用いて参考例2で生成される重合反応生成物を定量ポンプ2により1kg/hの流量で連続的に排出した後、メタノールを注入口20より0.153kg/hの流量で追添加して混合器19により均一に混合しポリメチルメタクリレート52.0部、メチルメタクリレート33.3部、メチルアクリレート1.4部及びメタノール13.3部を含む重合反応生成物を調製した。この重合反応生成物を1.153kg/hの流量で連続的に加熱器3に供給して190℃まで昇温した後、これ*

*から実施例1と同様に第一ベント6のバレル下部の供給口5からベント押出機9内に注入した。このときコントロールバルブ4によって加熱器3の内圧は24kg/cm²に維持された。第一ベント6により脱揮された直後の重合体中には、残存揮発成分としてメチルメタクリレート4.2%、メチルアクリレート0.12%及びメタノール0.05%が含まれた。この重合体を実施例1と同様の条件でベント押出機で処理して得られたペレット中の残存揮発成分はメチルメタクリレート0.33%及びメチルアクリレート0.01%を含み、総揮発分濃度0.34%であった。メタノールは検出限界以下であった。また全光線透過率は93%であり、無色透明で良好な外観を呈した。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、メタノール等の所定の溶媒を含む重合反応生成物を加熱かつ加圧し、ベント押出機に直接供給することにより、揮発成分が分離しながら重合体を取り出され、容易に重合体が分離・精製でき、着色等の変質を伴うことなく高品質の重合体を製造することが可能となる。低廉な設備費用で、脱気効率の向上と長期にわたる装置の安定運転が可能となる。

【0059】

【表1】

実施例番号	1	2	3	4	5	6
使用モノマー	MA	MA	MA	MA	MA	MA
重合体中の組成 (%)	4	4	4	4	4	4
使用溶媒	Me	Me	Me	Me	Me	Me
重合反応生成物組成 (%)						
重合体	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
MMA	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
モノマー	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
溶媒	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
重合反応生成物の供給						
供給温度 (℃)	150	150	150	150	150	150
供給速度 (kg/hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加熱器出口温度 (℃)	190	190	190	190	170	210
加熱器入口内圧 (kg/cm ²)	25	35	25	20	15	30
ベント押出機への供給方法 (A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
第一ベント内圧 (気圧)	1.0	1.0	1.4	0.6	1.0	1.0
フラッシュ直後の残存揮発成分 (%)						
MMA	4.20	4.70	4.90	2.40	5.60	3.00
モノマー	0.12	0.14	0.14	0.07	0.16	0.09
溶媒	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
押出機バレル温度 (℃)	230	230	230	230	230	230
第二ベント真空度 (Torr)	150	150	150	150	150	150
押出ペレット中の残存揮発成分 (%)						
MMA	0.33	0.36	0.37	0.23	0.41	0.27
モノマー	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
溶媒	ND	ND	ND	ND	ND	ND
全光線透過率 (%)	93	93	93	93	93	93

【0060】

【表2】

実施例番号	7	8	9	10	11	12
使用モノマー						
重合体中の組成 (%)	MA	MA	MA	MA	MA	MA
使用溶媒	4	4	4	4	4	4
重合反応生成物組成 (%)	Me	Me	Me	Me	Me	Me
重合体	60.0	60.0	60.0	60.0	50.0	70.0
MMA	25.6	25.6	25.6	25.6	35.2	20.5
モノマー	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5	0.9
溶媒	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	8.6
重合反応生成物の供給						
供給温度 (°C)	150	150	150	150	150	150
供給速度 (kg/hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加熱器出口温度 (°C)	190	190	190	200	190	190
加熱器入口内圧 (kg/cm ²)	25	35	20	25	27	15
ベント押出機への供給方法 (B)	(B)	(B)	(B)	(B)	(A)	(A)
第一ベント内圧 (気圧)	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0
フラッシュ直後の残存揮発成分 (%)						
MMA	4.10	4.60	2.30	3.60	5.20	2.10
モノマー	0.12	0.13	0.07	0.11	0.15	0.06
溶媒	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
押出機バレル温度 (°C)	230	230	230	230	230	230
第二ベント真空度 (Torr)	150	150	150	150	150	150
押出ペレット中の残存揮発成分 (%)						
MMA	0.33	0.36	0.23	0.30	0.39	0.22
モノマー	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
溶媒	ND	ND	ND	ND	ND	ND
全光線透過率 (%)	93	93	93	93	93	93

【0061】

【表3】

実施例番号	13	14	15	16	17	18
使用モノマー	MA	MA	MA	EA	BA	ST
重合体中の組成 (%)	4	9	4	4	4	20
使用溶媒	Me	Me	AC	Me	Me	Me
重合反応生成物組成 (%)						
重合体	40.6	60.0	60.0	60.0	60.0	69.4
MMA	28.2	24.3	25.6	25.6	25.6	13.9
モノマー	1.2	2.4	1.1	1.1	1.1	3.5
溶媒	30.0	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
重合反応生成物の供給						
供給温度 (°C)	150	150	150	150	150	150
供給速度 (kg/hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加熱器出口温度 (°C)	190	190	190	190	190	190
加熱器入口内圧 (kg/cm ²)	30	25	20	25	25	25
ベント押出機への供給方法 (A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
第一ベント内圧 (気圧)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フラッシュ後の残存揮発成分 (%)						
MMA	1.50	3.40	3.60	4.10	4.20	2.31
モノマー	0.04	0.24	0.11	0.14	0.18	0.64
溶媒	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
押出機バレル温度 (°C)	230	230	230	230	230	220

	19				20	
第二ベント真空度 (Torr)	200	150	150	150	150	150
押出ペレット中の残存揮発成分 (%)						
MMA	0.18	0.29	0.40	0.33	0.33	0.23
コモノマー	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06
溶媒	ND	ND	ND	ND	ND	ND
全光線透過率 (%)	93	93	93	93	93	92

【0062】

【表4】

実施例、比較例番号	実19	実20	実21	比1	比2
使用コモノマー					
重合体中の組成 (%)	S T	MA	MA	MA	MA
使用溶媒	40	4	4	4	4
重合反応生成物組成 (%)	Me	Me	Me	TOL	なし
重合体	69.4	60.0	60.0	60.0	71.0
MMA	10.4	25.6	25.6	25.6	27.8
コモノマー	6.9	1.1	1.1	1.1	1.2
溶媒	13.3	13.3	13.3	13.3	0.0
重合反応生成物					
供給温度 (°C)	150	150	150	150	150
供給速度 (kg/hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加熱器出口温度 (°C)	190	190	190	190	190
加熱器入口内圧 (kg/cm ²)	25	25	24	8	7
ベント押出機への供給方法	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
第一ベント内圧 (気圧)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フラッシュ後の残存揮発成分 (%)					
MMA	1.73	4.10	4.20	9.50	9.70
コモノマー	1.27	0.12	0.12	0.28	0.28
溶媒	0.05	0.04	0.05	4.93	0.00
押出機バレル温度 (°C)	220	230	230	230	230
第二ベント真空度 (Torr)	150	150	150	150	150
押出ペレット中の残存揮発成分 (%)					
MMA	0.20	0.33	0.33	1.16	1.18
コモノマー	0.14	0.01	0.01	0.03	0.03
溶媒	ND	ND	ND	0.60	0.00
全光線透過率 (%)	92	93	93	93	93

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1～6、実施例11～19及び比較例1～2で用いた装置のフローの概念図である。

【図2】 実施例7～10で用いた装置のフローの概念図である。

【図3】 実施例20で用いた装置のフローの概念図である。

【図4】 塊状あるいは溶液重合法による重合体製造プロセスにおいて重合液に前記溶媒を追添加・混合することにより本発明の方法を適用した実施例21のフローの概念図である。

【符号の説明】

1 : 攪拌槽

2 : 定量ポンプ

11 : 受器

12 : 蒸留塔

*

* 3 : 加熱器

イ

4 : コントロールバルブ

ザー

5 : 押出機供給口

ユノズル

6 : 押出機第一ベント

重合反応器

7 : 窒素導入口

8 : 押出機第二ベント

プ

9 : ベント押出機

10 : 凝縮器 (コンデンサー)

13 : 押出機ダ

14 : ベレタイ

15 : フラッシ

16 : 完全混合

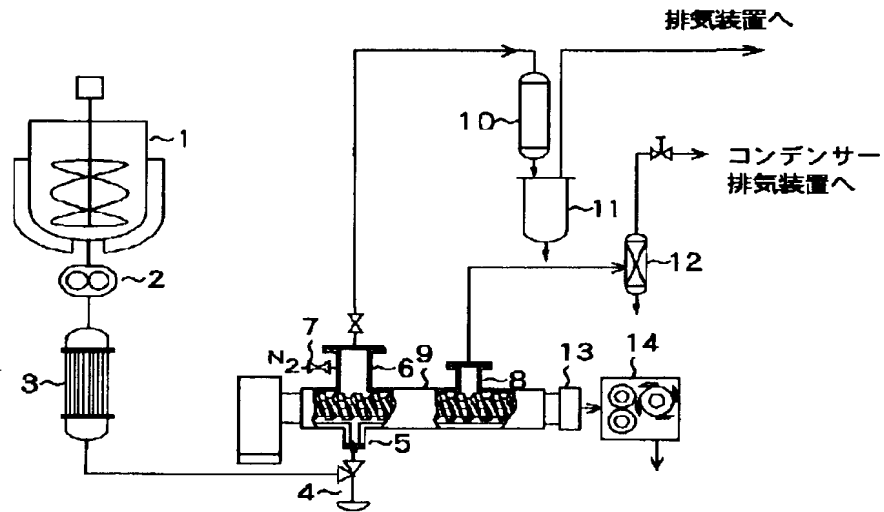
17 : 調合槽

18 : 定量ポン

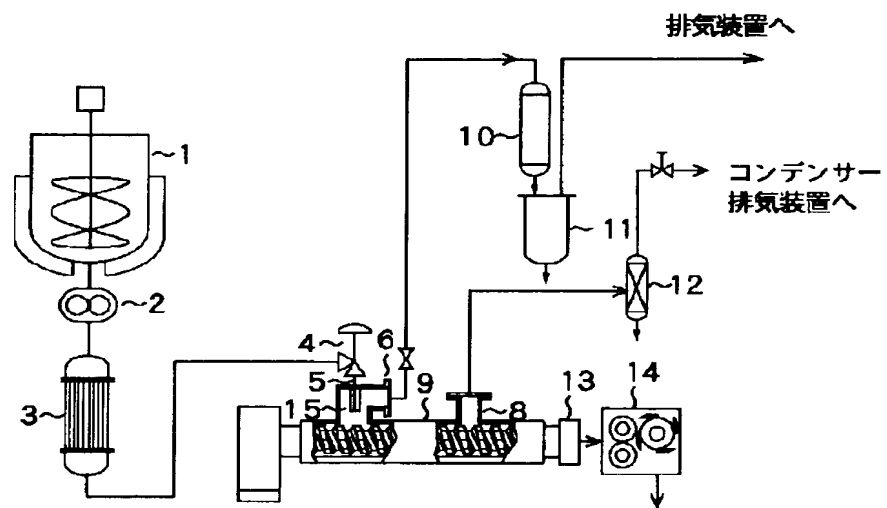
19 : 混合機

20 : 注入口

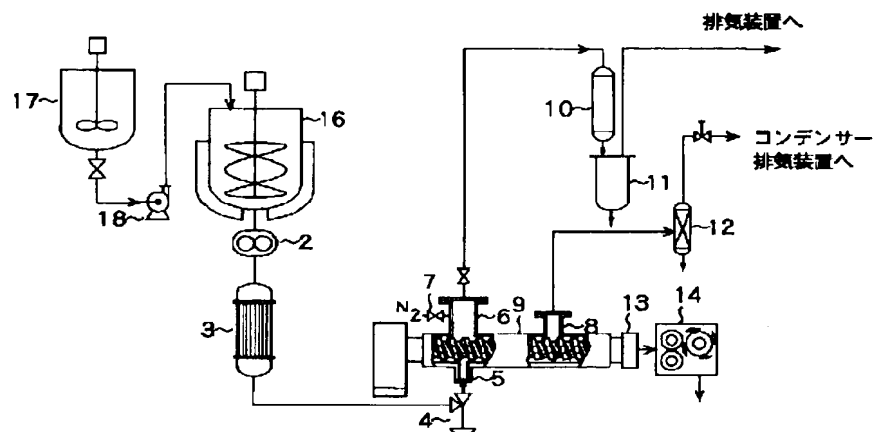
【図 1】



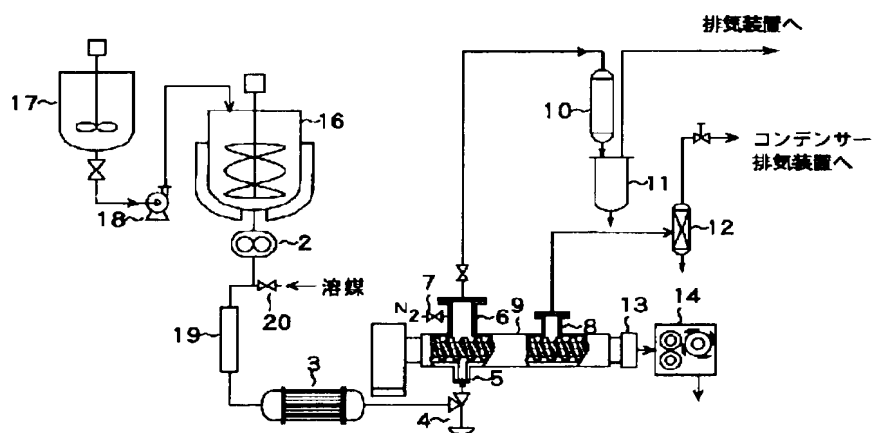
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 日永田 真一

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内